

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 822 211 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.02.1998 Patentblatt 1998/06

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 18/80**

(21) Anmeldenummer: **97112449.0**

(22) Anmeldetag: **21.07.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **02.08.1996 DE 19631269**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Kurek, Gerald, Dr.
51373 Leverkusen (DE)**
- **König, Eberhard, Dr.
51375 Leverkusen (DE)**
- **Nachtkamp, Klaus, Dr.
40593 Düsseldorf (DE)**
- **Engbert, Theodor, Dr.
50968 Köln (DE)**

(54) **Mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol blockierte Polyisocyanate**

(57) Die Erfindung betrifft mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol teilweise oder vollständig blockierte Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Blockierung von organischen Polyisocyanaten mit diesem Blockierungsmittel und ihre Verwendung als Vernetzer für organische, mehrere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisende Verbindungen in Einkomponenten-Polyurethan-Einbrennlacken.

EP 0 822 211 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue blockierte Polyisocyanate, die die Herstellung von, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 120 - 140 °C einbrennbaren, Einkomponenten-Polyurethan-Lacken mit einer sehr niedrigen Thermovergilbung gestatten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Mehrschichtlackierungen, die als Decklack einen glänzenden Klarlack auf Basis von blockierten Polyisocyanaten und organischen Polyhydroxylverbindungen, beispielsweise Polyhydroxypolyacrylaten aufweisen, gewinnen wegen ihrer ausgezeichneten lacktechnischen Eigenschaften, insbesondere bei der Automobillackierung, immer größere Bedeutung.

Für dieses spezielle Einsatzgebiet geeignete blockierte Polyisocyanate müssen insbesondere (i) bei einer Einbrenntemperatur von max. 140 °C vernetzbar sein, (ii) während des Einbrennvorgangs allenfalls eine sehr geringe, vorzugsweise überhaupt keine Thermovergilbung aufweisen und (iii) in konzentrierter organischer Lösung eine für "high solid"-Anwendungen ausreichend niedrige Viskosität aufweisen und (iv) auf preisgünstigen Rohstoffen basieren.

Mit Triazolen und Pyrazolen blockierte Polyisocyanate sind besonders für Einbrennlacke mit geringer Thermovergilbung geeignet. Die 1,2,4-Triazol-blockierten Polyisocyanate gemäß EP-A 0 004 571, die insbesondere als Pulverlack-Vernetzer in Betracht gezogen werden, sind für einen Einsatz in Lösemittel enthaltenden Lacken weitgehend ungeeignet, da ihre Lösungen in organischen Lösemitteln vergleichsweise hochviskos und oftmals wegen der Kristallisationsneigung der blockierten Polyisocyanate instabil sind.

Zwar kann diese Kristallisationsneigung gemäß EP-A 0 682 051 durch Verwendung eines Blockierungsmittelgemisches aus 1,2,4-Triazol und 3,5-Dimethylpyrazol unterdrückt werden, jedoch stellt diese Mischblockierung einen zusätzlichen technischen Aufwand dar.

In der US-A 3 721 645 werden 1,2,4-Triazole, u.a. 3-Ethyl-1,2,4-triazol, als Stabilisierungszusätze für PUR-Schmelzguß-Massen genannt. Die Herstellung von Isocyanaten, deren NCO-Gruppen mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol blockiert sind, wird nicht dargelegt.

Aufgabe dieser Erfindung war es nun, solche blockierten Polyisocyanate zu entwickeln, die die vorstehend genannten Bedingungen, nämlich niedrige Einbrenntemperaturen, geringe oder keine Thermovergilbung, niedrige Viskosität in konzentrierter organischer Lösung und leicht zugängliche, preisgünstige Rohstoffe für die Synthese, erfüllen.

Jetzt wurde überraschend gefunden, daß diese Bedingungen in optimaler Weise durch mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol blockierte Polyisocyanate erfüllt werden.

Gegenstand der Erfindung sind organische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, deren Isocyanatgruppen zu mindestens 95 % in blockierter Form vorliegen, und die einen Gehalt an blockierten und gegebenenfalls freien Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, MG = 42 g) von insgesamt 2 bis 26 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 26 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-% (bezogen auf den Festkörpergehalt der Lösung) aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol Verwendung findet.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyisocyanate, gegebenenfalls in in Lacklösemitteln gelöster Form, durch Umsetzung einer, gegebenenfalls in Lacklösemitteln gelösten Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat und mindestens zwei Isocyanatgruppen und einem Isocyanatgehalt von 2 bis 60 Gew.-%, mit einem Blockierungsmittel bei 50 bis 120 °C, wobei das Blockierungsmittel in einer Gesamtmenge von mindestens 95 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen der zu blockierenden Polyisocyanate, zur Anwendung gelangt, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol Verwendung findet.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate mit überwiegend oder ausschließlich blockierten Isocyanatgruppen als Vernetzer für organische Polyhydroxyl-, Polyamino- und Polyaminopolyhydroxylverbindungen in Polyurethan-Einkomponenten-Einbrennlacken.

Bei den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten handelt es sich um an sich bekannte, insbesondere technisch vorhandene aromatische und (cyclo)aliphatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen. Beispielhaft genannt seien 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) bzw. Roh-MDI, Xylylendiisocyanat (XDI), 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), 2,4(6)-Methylcyclohexyldiisocyanat (H₆TDI), Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat (IMCI), sowie von diesen sich ableitende Polyisocyanate mit Prepolymerstruktur oder Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat- und/oder Uretidiongruppen.

Bevorzugt sind (cyclo)aliphatische Lackpolyisocyanate mit Biuret-, Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Uretidiongruppen auf Basis von 1,6-Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Besonders bevorzugt sind hierbei die über Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Biuretgruppen verfügbaren Lackpolyisocyanate auf Basis von 1,6-Hexandiisocyanat.

Als Blockierungsmittel findet 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol alleine oder zusammen im Gemisch mit einem oder mehreren anderen, an sich bekannten Blockierungsmitteln Verwendung, wobei der Anteil an 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol im erfindungsgemäßen Gemisch mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 100

Gew.-% beträgt. 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol ist ein farbloser, nadelförmig kristallisierender Feststoff mit einem Molgewicht von 97,12 g (Fp. 144°C, Kp. 159°C/15 mbar). Diese Verbindung kann gemäß einiger bekannter Syntheseverfahren hergestellt werden (Beilstein, Handbuch der Org. Chemie, E V, 26/1, S. 267; Res. Discl. 1981, 360), z. B. durch Umsetzung von 1 Mol Hydrazinhydrat mit mindestens 2 Mol Acetamid im Temperaturbereich 90 - 220°C.

Das 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol enthaltende Blockierungsmittel wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen der Ausgangspolyisocyanate zum Blockierungsmittel bei 0,95:1 bis 1,05:1 liegt. Die Isocyanatgruppen der erfindungsgemäßen Polyisocyanate sind demzufolge zumindest zu 95 %, vorzugsweise vollständig, blockiert.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen im Temperaturbereich von 50 bis 120°C, vorzugsweise 80 bis 110°C (in Substanz oder) in geeigneten Lösemitteln wie beispielsweise n-Butylacetat, Methoxypropylacetat, Toluol oder höheren aromatischen Lösemittelgemischen, wie sie beispielsweise von der Firma Exxon-Chemie unter der Bezeichnung Solvesso® vertrieben werden.

Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren nach folgender Verfahrensvariante durchgeführt werden: Man legt die gelöste oder reine Polyisocyanatkomponente zusammen mit der berechneten Menge an 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol sowie der zur Einstellung des gewünschten Festkörpergehaltes benötigten Menge an Lösemittel vor und erhitzt dieses Gemisch unter Rühren so lange bei 100°C, bis der kalkulierte NCO-Gehalt erreicht ist bzw. - bei vollständiger Blockierung - sich nur noch ein NCO-Gehalt von unter 1 %, vorzugsweise von 0,2 % nachweisen läßt. Gegebenenfalls wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschte Viskosität eingestellt.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Vernetzer wird, wie im folgenden noch in den Beispielen 1 und 4 näher erläutert wird, bei der Blockierung von Polyisocyanaten, die auf HDI basieren, offenkundig. Diese Polyisocyanate, mit 1,2,4-Triazol blockiert, führen ausnahmslos zu hochviskosen, nach kürzerer Lagerzeit auskristallisierenden Vernetzern, die für den Einsatz als lagerfähige 1K-PUR-Einbrennlacke unbrauchbar sind. Auf HDI basierende Lackpolyisocyanate, die mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol blockiert sind, sind hingegen lagerstabile und niedrigviskose Vernetzerkomponenten.

Die erfindungsgemäßen, überwiegend bzw. vollständig blockierten Polyisocyanate stellen wertvolle Vernetzerharze für organische Polyhydroxylverbindungen bei der Herstellung von Einbrennlacken dar. Sie können hierbei anstelle der bislang für diesen Zweck verwendeten blockierten Polyisocyanate eingesetzt werden. Geeignete Polyhydroxylverbindungen für diesen Einsatzzweck, sowie weitere Details bezüglich der Herstellung und Anwendung derartiger Einbrennlacke können der Literatur entnommen werden. Besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Produkte ist ihre Verwendung als Vernetzer für Einbrenn-Polyurethanalacke, wie sie als Decklack, insbesondere bei der Automobil-Mehrschichtlackierung, zur Anwendung gelangen, wobei als Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate die an sich bekannten Polyesterpolyole, Polyacrylatpolyole oder deren Gemische verwendet werden.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben, soweit nichts anderslautendes angemerkt, auf das Gewicht.

Die Beispiele 1 und 4 bzw. 2 und 5 demonstrieren die bessere Kristallisationsbeständigkeit bzw. die niedrigere Viskosität der erfindungsgemäß mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol blockierten Polyisocyanate gegenüber den mit 1,2,4-Triazol blockierten Polyisocyanaten.

In Beispiel 6 werden Klarlackkombinationen mit dem blockierten Vernetzer aus dem Vergleichsbeispiel 3 (mischblockiertes Polyisocyanat gemäß EP 0 682 051 A2) und dem erfindungsgemäßen blockierten Vernetzer aus Beispiel 4 sowie die Thermovergilbung, Pendeldämpfung und Lösemittelfestigkeit beschrieben.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Dieses Beispiel beschreibt die Blockierung eines typischen Lackpolyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan mit 1,2,4-Triazol. Es resultiert ein unbrauchbares, da kristallisierendes Produkt.

Ansatz:

5	200,0 g	(1,0 Val)	eines isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohe-
	72,5 g	(1,05 Mol)	xan. NCO-Gehalt: 21 %, Viskosität bei 23°C ca. 3 000 mPas
	117,0 g		1,2,4-Triazol
			Methoxypropylacetat
10	389,5 g	(1,0 Val blockierte NCO-Gruppen)	

Durchführung:

Das obengenannte, Lösemittel-freie Lackpolyisocyanat wird im Methoxypropylacetat gelöst. Bei Raumtemperatur
 15 gibt man dann zu der gerührten Lösung die Gesamtmenge des 1,2,4-Triazols und erhitzt allmählich auf 100 °C. Hierbei
 geht das Blockierungsmittel in Lösung. Die Lösung wird während einer weiteren Stunde bei 100°C gerührt. Nach Ver-
 schwinden der NCO-Bande (IR-Spektrum) läßt man abkühlen. Während dieses Abkühlens wird die Lösung trüb, nach
 Lagerung über Nacht tritt vollständige Kristallisation ein.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Dieses Beispiel beschreibt die Blockierung eines typischen Lackpolyisocyanates auf Basis von IPDI mit 1,2,4-Tria-
 zol. Es resultiert ein blockiertes Lackpolyisocyanat mit einer für high solid Anwendungen zu hohen Viskosität.

Ansatz:

30	350,0 g	(1,0 Val)	eines isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von IPDI, 70 %ig, gelöst in
	72,5 g	(1,05 Mol)	Solventnaphtha 100, NCO-Gehalt: 12 %, Viskosität bei 23°C ca. 150 mPas
	65,0 g		1,2,4-Triazol
			Methoxypropylacetat
35	487,5 g	(1,0 Val blockierte NCO-Gruppen) Gehalt an blockierten NCO-Gruppen: Ber. 8,6 %, Festkörpergehalt: 65 %	

Durchführung:

Das obige Lackpolyisocyanat und Methoxypropylacetat werden vorgelegt und gerührt. Hierzu gibt man allmählich
 40 das in Form von weißen Schuppen vorliegende 1,2,4-Triazol und erwärmt unter Rühren auf 100°C. Nach einer Umset-
 zungsdauer von ca. 6 Stunden ist IR-spektroskopisch fast kein Gehalt an NCO-Gruppen mehr festzustellen. Man läßt
 erkalten und erhält eine Klare, blaß gelb gefärbte Lösung des blockierten Polyisocyanates. Diese 65 %ige Lösung weist
 bei 23°C eine Viskosität von 60 000 mPas auf.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Dieses Beispiel beschreibt eine Mischblockierung anhand des in Beispiel 1 verwendeten Polyisocyanates auf
 Basis von 1,6-Diisocyanatohexan. Im Unterschied zu Beispiel 1 entsteht aber hier ein flüssiges, nicht kristallisierendes
 blockiertes Lackpolyisocyanat.

50

55

Ansatz:

400,0 g	(2,0 Val)	eines isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan gemäß Beispiel 1
69,0 g	(1,0 Mol)	1,2,4-Triazol
96,0 g	(1,0 Mol)	3,5-Dimethylpyrazol
242,0 g		Methoxypropylacetat
807,0 g	(2,0 Val blockierte NCO-Gruppen) Festkörpergehalt: 70 % Gehalt an blockierten NCO-Gruppen: Ber. 10,4 %	

Durchführung:

Polyisocyanat und Methoxypropylacetat werden vorgelegt. Unter Rühren wird festes 1,2,4-Triazol (weiße Flocken) hinzugegeben. Man erhitzt auf 100°C, wobei 1,2,4-Triazol in Lösung geht. Nach einer Umsetzungsdauer von 30 min wird ein NCO-Gehalt von 5,5 % gemessen (berechnet 5,9 %). Man kühlt auf 70°C ab und gibt portionsweise 3,5-Dimethylpyrazol (farblose Kristalle) hinzu. Nach 30 min Umsetzungsdauer bei 70°C ist IR-spektroskopisch kein NCO-Gehalt mehr nachweisbar. Man erhält eine klare, hellgelbe 70 %ige Lösung mit einer Viskosität bei 23°C von ca. 3 000 mPas. Das gelöste, blockierte Polyisocyanat weist einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als NCO und bezogen auf Feststoff) von 14,8 % auf. Die Eigenschaften eines mit diesem blockierten Lackpolyisocyanat hergestellten Klarlackes werden in Beispiel 6 beschrieben.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Blockierung anhand des in Beispiel 1 verwendeten Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan. Im Unterschied zu Beispiel 1 entsteht aber hier ein flüssiges, nicht kristallisierendes blockiertes Lackpolyisocyanat.

Ansatz:

200,0 g	(1,0 Val)	eines isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan gemäß Beispiel 1
101,9 g	(1,05 Mol)	3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol
129,4 g		Methoxypropylacetat
431,3 g	(1,0 Val blockierte NCO-Gruppen) Festkörpergehalt: 70 % Gehalt an blockierten NCO-Gruppen: Ber. 9,7 %	

Durchführung:

Polyisocyanat und Methoxypropylacetat werden vorgelegt. Unter Rühren wird das feste 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol hinzugegeben. Man erhitzt auf 110°C, wobei das 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol in Lösung geht. Nach 8 h Umsetzungsdauer bei 110°C wird IR-spektroskopisch nur noch ein geringer NCO-Gehalt von weniger als 0,2 % gemessen. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht stehen, wobei die Umsetzung vollständig wird (IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar). Man erhält eine klare, blaßgelbe 70 %ige Lösung mit einer Viskosität von 3800 mPas bei 23°C. Das gelöste, blockierte Polyisocyanat weist einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als NCO) von 9,7 %, bezogen auf Lösung, und 13,9 %, bezogen auf Feststoff, auf.

Die Eigenschaften eines mit diesem blockierten Lackpolyisocyanat hergestellten Klarlackes werden in Beispiel 6 beschrieben.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Blockierung anhand des in Beispiel 2 verwendeten Polyisocya-

nates auf Basis von IPDI. Im Unterschied zu Beispiel 2 entsteht hier ein vergleichsweise niedrigviskoses blockiertes Polyisocyanat.

Ansatz:

355,0 g	(1,0 Val)	eines isocyanurathaltigen Lackpolyisocyanates auf Basis von IPDI, 70 %ig gelöst in Solventnaphtha 100
101,9 g	(1,05 Mol)	3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol
82,1 g		Methoxypropylacetat
539,0 g	(1,0 Val blockierte NCO-Gruppen)	

Durchführung:

Das gelöste Polyisocyanat und Methoxypropylacetat werden vorgelegt. Man erhitzt auf 110°C, wobei das 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol in Lösung geht. Nach 8 h Umsetzungsdauer bei 110°C wird IR-spektroskopisch nur noch ein geringer NCO-Gehalt von weniger als 0,2 % gemessen.

Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht stehen, wobei die Umsetzung vollständig wird (IR-spektroskopisch keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar). Man erhält eine Klare, blaßgelbe 65 %ige Lösung mit einer Viskosität von 26 000 mPas bei 23°C.

Das gelöste, blockierte Polyisocyanat weist einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als NCO) von 7,8 % bezogen auf Lösung und 12,0 % bezogen Feststoff auf.

Vergleich der Viskositäten:

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): $\eta = 60\,000 \text{ mPas}/23^\circ\text{C}$

Beispiel 5 (erfindungsgemäß): $\eta = 26\,000 \text{ mPas}/23^\circ\text{C}$

Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte mit einem Rotationsviskosimeter VT 181 der Fa. Haake Meßtechnik GmbH & Co.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Es werden Klarlackkombinationen mit dem blockierten Vernetzer aus dem Vergleichsbeispiel 3 sowie dem erfindungsgemäßen blockierten Vernetzer aus Beispiel 4 sowie die Thermovergiltung beschrieben.

Für die Herstellung der Klarlacke A und B werden die blockierten Vernetzer aus Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel) und Beispiel 4 (erfindungsgemäß) mit einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylat vermischt.

Bei dem Acrylat I handelt es sich um eine 75 %ige Lösung eines handelsüblichen Polyacrylatharzes in Xylol mit einem Hydroxylgruppengehalt der Lösung von 4,7 % (Desmophen A, Versuchsprodukt LS 2051 der Bayer AG, Leverkusen).

1. Klarlackaufbau

Die Klarlacke werden durch Mischen der obengenannten Polyolkomponente mit den Vernetzern aus den Beispielen 3 (→Klarlack A) und 4 (→Klarlack B) im Verhältnis ihrer Äquivalent-Gewichte (NCO/OH = 1) unter Zugabe eines Katalysators, wie nachfolgend aufgelistet, hergestellt.

Klarlackrezeptur	Polyisocyanat	Polyolkomponente		Katalyse Dibutylzinnlaurat
A	Beispiel 3 = 403 g	363 g	Acrylat I	0,77 g (0,1 %)
B	Beispiel 4 = 431,8 g	363 g	Acrylat I	0,79 g (0,1 %)

2. Applikation, Thermovergilbung, Pendeldämpfung und Lösemittelfestigkeit

Die obigen Klarlacke werden auf Prüfbleche, die mit einem handelsüblichen, weißen Basislack ([®]Permacron Mischlack Serie 293 MB 501 weiß, von der Fa. Spies & Hecker/Köln) beschichtet sind, in einer Naßschichtdicke von ca. 120 bis 150 µm appliziert.

Die Prüfbleche werden anschließend für 30 Minuten bei 140°C im Trockenschrank eingebrannt. Danach erfolgt die erste Farbmessung nach der sogenannten CIE-LAB-Methode (DIN 6174). Je größer der hierbei ermittelte positive b-Wert ist, um so mehr hat sich der Klarlack verfärbt.

Hieran schließt sich der Überbrennvorgang mit 30 Minuten bei 160°C an, anschließend wird der Zuwachs der Gelbfärbung, der sogenannte Δb-Wert nach dem CIE-LAB-Farbsystem (DIN 6174) gemessen. Dieser Wert sollte für überbrennfeste Klarlacke möglichst nahe bei 0 sein.

Die Ergebnisse der Klarlacke A und B sind, wie folgt, zusammengefaßt.

Klarlack	Thermovergilbung nach dem Einbrennvorgang (b)	Thermovergilbung nach dem Überbrennvorgang (Δb)	Schichtdicke (µm)
A	1,4	1,0	55
B	0,9	1,6	55

Im Fall des Lackfilms B) ergibt die Summe der Einzelwerte b) und Δb) den Wert 2,5. Ein analoger Klarlack auf Basis eines analogen Butanonoxim-blockierten Polyisocyanats ergibt unter gleichen Versuchsbedingungen einen Wert b + Δb von 5,1.

Bezüglich Pendeldämpfung und Lösemittelfestigkeit weist der Klarlackfilm B (erfindungsgemäß) Werte auf, die denen des Klarlackes A (Vergleich) und eines weiteren analogen Klarlackes auf Basis Butanonoxim-blockierter Polyisocyanate überlegen sind.

Klarlackfilm B (erfindungsgemäß): 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol als Blockierungsmittel

Klarlackfilm A (Vergleich): Mischblockierung (3,5-Dimethylpyrazol/1,2,4-Triazol

Klarlackfilm C (Vergleich): Butanonoxim als Blockierungsmittel

Klarlackfilm		B		A		C	
Pendeldämpfung nach König (Schwingungen)		143		131		111	
Lösemittelfestigkeit * nach		a)	b)	a)	b)	a)	b)
a) 1 min b) 5 min	Xylol	0	0	1	2	2	3
	Methoxypropyl	0	1	2	3	2	3
	-						
	Acetat						
	Essigester	2	5	3	5	5	5
	Aceton	5	5	5	5	5	5

* Noten: 0 (gut) - 5 (schlecht)

Patentansprüche

- Organische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen, deren Isocyanatgruppen zu mindestens 95 % in blockierter Form vorliegen, und die einen Gehalt an blockierten und gegebenenfalls freien Isocyanatgruppen

(berechnet als NCO, MG = 42 g) von insgesamt 2 bis 26 % aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol Verwendung findet.

- 5 2. Organische Polyisocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den den blockierten Polyisocyanaten zugrundeliegenden Polyisocyanaten um 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) bzw. Roh-MDI, Xylyldiisocyanat (XDI), 1,4-Butaridiisocyanat (BDI), 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), 2,4(6)-Methylcyclohexyldiisocyanat, (H₆TDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat (IMCI), sowie um von diesen sich ableitende Polyisocyanate mit Prepolymerstruktur oder Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat-und/oder Uretidiongruppen handelt.
10
3. Organische Polyisocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den den blockierten Polyisocyanaten zugrundeliegenden Polyisocyanaten um Biuret-, Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Uretidiongruppen aufweisende (cyclo)aliphatische Lackpolyisocyanate auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (IPDI) und/oder 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan handelt.
15
4. Organische Polyisocyanate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den den blockierten Polyisocyanaten zugrundeliegenden Polyisocyanaten um Isocyanurat-, Allophanat- und/oder Biuretgruppen verfügende Lackpolyisocyanate auf Basis von 1,6-Hexandiisocyanat handelt.
20
5. Verfahren zur Herstellung von organischen Polyisocyanaten gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls in in Lacklösemitteln gelöster Form, durch Umsetzung einer, gegebenenfalls in Lacklösemitteln gelösten Polyisocyanat-Komponente, bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat mit einem Isocyanatgehalt von 2 bis 60 Gew.-%, mit einem Blockierungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 120°C, wobei das Blockierungsmittel in einer Gesamtmenge von mindestens 95 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen der zu blockierenden Polyisocyanate, zur Anwendung gelangt, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol Verwendung findet.
25
6. Blockierte Polyisocyanate erhältlich nach Anspruch 5.
30
7. Verwendung der blockierten organischen Polyisocyanate gemäß Anspruch 1 als Vernetzer für organische Polyhydroxyl-, Polyamino- und Polyamino-polyhydroxylverbindungen in Polyurethan-Einkomponenten-Einbrennlacken.
8. Lacke, die unter Verwendung der blockierten organischen Polyisocyanate gemäß Ansprüchen 1 hergestellt werden.
35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 2449

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	US 3 721 645 A (ZEMLIN J) 20.März 1973 * Spalte 1, Zeile 34 - Spalte 2, Zeile 45 * * Beispiele 1,3,4 * * Anspruch 1 *	1,2	C08G18/80
A	WO 93 23447 A (DSM NV ;WITTE FRANCISCUS MARIA (NL); KIEFT GERRIT (NL); ELSHOUT WI) 25.November 1993 * Seite 2, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 14 * * Seite 10, Zeile 28 - Seite 11, Zeile 8 * * Ansprüche 1,2 *	1-4	
D,A	EP 0 682 051 A (BAYER AG) 15.November 1995 * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 25 * * Beispiele 3-5 * * Ansprüche 1,3 *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3.November 1997	Prüfer Neugebauer, U
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)